

溶鉄のAl₂O₃に対する濡れ性におよぼす酸素,温度の影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-02-01 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 田中, 泰邦, 篠崎, 信也, 向井, 楠宏 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10228/6001

論 文

溶鉄の Al_2O_3 に対する濡れ性におよぼす酸素, 温度の影響

田中泰邦*・篠崎信也**・向井楠宏**

*九州工業大学 大学院

**九州工業大学 工学部

Effects of Oxygen and Temperature on Wettability of Al_2O_3 by Molten Iron

Yasukuni Tanaka*, Nobuya Shinozaki** and Kusuhiko Mukai**

Abstract

The effects of temperature and oxygen on the wettability of alumina substrates by liquid iron were measured at the temperature range from 1823K to 2023K over the wide range of oxygen concentration up to 0.08mass% by use of the sessile drop method. Obtained results are as follows;

- (1) Contact angle of liquid iron on alumina substrate decreases with increasing oxygen concentration in liquid iron, but does not change with temperature.
- (2) Work of adhesion between liquid iron and alumina substrate decreases with increasing oxygen concentration, but does not change with temperature.
- (3) Above 0.04mass% of oxygen concentration in liquid iron, contact angle and work of adhesion are kept to be nearly constant and hercynite ($FeO \cdot Al_2O_3$) was identified at the interface between liquid iron and alumina substrate by X-ray method. It was estimated from work of adhesion and interfacial excess quantity for oxygen that oxygen ion existed at the interface with close-packing.

Key words: wettability, work of adhesion, alumina substrate, sessile drop method, interfacial excess quantity

*Graduate Student, Kyushu Institute of Technology.

**Department of Material Science and Engineering,
Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology.

1 はじめに

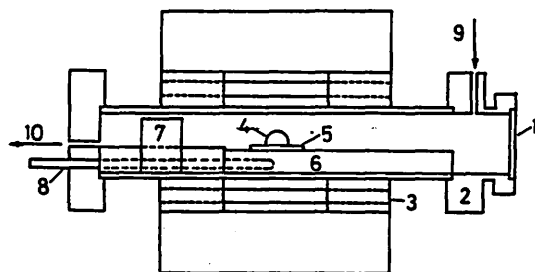
熔融金属の固体酸化物に対する濡れ性は、金属と酸化物系セラミックスの接合、複合材料の開発、あるいは製鋼時における耐火物の溶損、例えばパウダー—溶鋼界面における浸漬ノズルの局部溶損¹⁾や取鍋製錬におけるポラスプラグからの気泡の分散など²⁾に大きな影響を及ぼす、あるいはその可能性があると考えられている。現在までに熔融鉄合金の固体酸化物に対する濡れ性に関する研究は数多く報告されているものの、広い酸素濃度と温度範囲において系統的に調べた研究は、実験の困難さのためもあり、あまり見当たらない。そこで本研究では、表面活性元素として知られる酸素に着目し、種々の耐火物の主要成分であるアルミナに対する溶融 Fe-O 系合金の濡れ性に及ぼす酸素と温度の影響について調べた。

そのために、まず静滴法により接触角を求めた。続いてその接触角と表面張力の値から付着仕事を算出した。その付着仕事から1モルのアルミナが溶鉄滴に濡れる際になされる自由エネルギーの変化を計算した。さらに、界面における酸素の界面過剰量を計算し、その結果から溶鉄滴とアルミナ基板との界面の状態を考察した。

2 実験

2.1 実験装置

溶鉄の表面張力および接触角の測定装置を図1に示す。加熱部はランタンクロマイト発熱体 (LaCrO₃) を用いた電気抵抗炉であり、炉内温度はアルミナ基板直下においた熱電対を用いて測定した。高純度アルミナ炉芯管の両端はステンレス性の水冷キャップで密閉し、炉内雰囲気調整した。



- 1. Window
- 2. Water cooled cap
- 3. Heater
- 4. Metal drop
- 5. Alumina substrate
- 6. Alumina support
- 7. Alumina brick
- 8. Thermocouple
- 9. Gas inlet
- 10. Gas outlet

Fig. 1 Apparatus for measurement.

2.2 実験方法

市販の電解鉄(炭素0.0022mass%, 酸素0.05mass%, 硫黄0.0034mass%)を直径8mm長さ15mmの円柱状に加工し、1773Kでアルゴン—水素混合雰囲気中で脱酸を行い、測定用試料とした。脱酸後の試料の酸素濃度は0.005mass%程度であった。酸素分析にはHeキャリア型酸素分析装置を用いた。酸素濃度0.005mass%以下を目的とした実験ではアルゴン雰囲気中に含まれる微量の酸素が溶鉄中に溶解し、測定中に酸素濃度が0.005mass%以上になることが予想されたため、アルゴン—水素混合雰囲気中で実験を行った。それ以上の酸素濃度を目的とした実験においては、鉄試料に所定量のFe₂O₃を添加し、酸素濃度を調整した。

アルミナ基板の組成はAl₂O₃ 99.5mass%, SiO₂ 0.1mass%で、平滑に研磨して用いた。アルゴンガスは市販の純度99.999%のものを市販の精製アルゴン装置と銅網を入れた炉を組み合わせて精製した。

実験手順は以下の通りである。まず鉄試料を支持台の上におき、水準器によって支持台を水平に調節した後、炉を密閉する。炉内を真空にした後、精製アルゴンガスを約4×10⁻⁶ m³/s流しながら昇温を行う。測定温度(1823~2023K)に達したら、一定温度に保持しながら液滴の形状を150s(2.5min)間隔でペローズと望遠レンズを組み合わせたカメラによって撮影する。1823Kにおける撮影時間は2.4ks(40min)、それより高温での実験では1.8ks(30min)保持とした。写真撮影終了後、ただちに降温する。昇降温速度はともに0.1K/sで行った。実験後、鉄試料の酸素分析を行う。

2.3 表面張力および接触角の測定法

測定方法として静滴法を採用した。従来、静滴法による表面張力の測定にはBashforth-Adams⁽³⁾の表が用いられてきた⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。しかしながら、その方法では液滴と支持台の接触角が90°付近、あるいはそれ以下の場合には表面張力の値に、大きな測定誤差が生じやすいので、Utigardら⁽⁷⁾が開発した方法を用いた。すなわち、撮影した液滴の形状をデジタイザーで数値化し、これらのデータを用いて境界条件からラプラスの方程式を解くことによって表面張力を求めた。この方法では、表面張力と同時に密度と接触角の値を求めることができる。

このようにして求めた密度の値は1823Kで(7.03±0.27)×10³ kg/m³であった。温度の上昇とともに密度は小さくなった。これは他の多くの研究者⁽⁸⁾の値と比

べて妥当なものであった。そこで、各実験ごとに得られた密度の値を表面張力の算出に利用した。デジタイザーを用いたコンピュータ解析による最大測定誤差は、接触角においては約±0.5%、そして表面張力において約±2%であった。

3 実験結果

3・1 予備実験

アルゴン雰囲気での実験においては、実験後の試料の酸素濃度は実験前の酸素濃度よりわずかに増加していた。そこで、初酸素濃度 (0.005mass% または 0.05mass%)、質量 (3×10^{-3} kg) および昇・降温速度が一定 (0.1K/s) の条件のもとで、保持時間の違いによる酸素の吸収量を調べ、アルゴン雰囲気から液滴への酸素の移行速度を求めた。その結果、1823K における酸素の移行速度は実験に用いた大きさの液滴の場合、溶解時間 1 分当り 0.0001mass% となった。1823~2023K の温度範囲では、この速度に及ばず温度の影響はみられなかった。測定時の酸素濃度は、この結果を用いて実験後の試料の酸素濃度から補正することによって求めた。

3・2 接触角の測定結果

図 2 に 1823K における接触 θ と表面張力 γ_{lg} の経時変化を示す。図より明らかなように、接触角および表面張力は 1.2ks 付近からはほぼ一定となっている。この傾向は、全ての実験温度および酸素濃度の下で見出された。そこで、接触角と表面張力の測定値として 1.8ks 付近の値を用いた。

図 3 に、1823K (1550°C) における溶鉄と基板との接触角におよぼす溶鉄中の酸素濃度の影響を示す。○印はアルゴン雰囲気、△印はアルゴン-水素混合雰囲気中

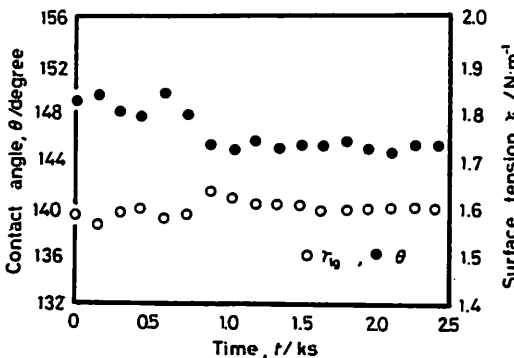


Fig. 2 Changes in surface tension and contact angle of liquid iron on alumina substrate with time at 1823K.

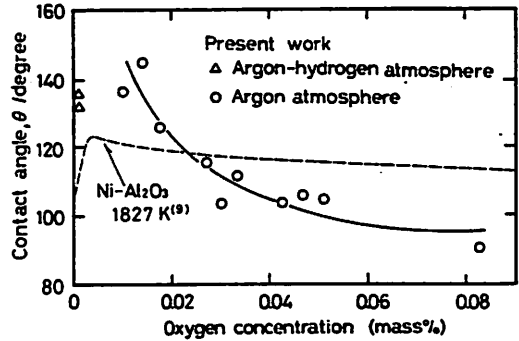


Fig. 3 Effect of oxygen concentration in liquid iron on the contact angle of liquid iron on alumina substrate at 1823K.

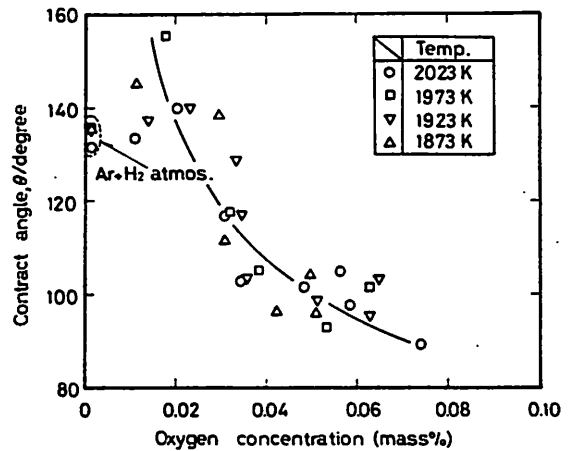


Fig. 4 Effect of oxygen concentration in liquid iron on the contact angle of liquid iron on alumina substrate over temperature range from 1873K to 2023K.

の測定結果である。アルゴン雰囲気中での測定値は、低酸素濃度領域では酸素濃度の増加とともに接触角は急激に減少するが、高酸素濃度になるにつれ接触角の減少は非常に小さくなる。また、アルゴン-水素雰囲気中での測定値は、アルゴン雰囲気での結果から得られた曲線を低酸素濃度領域まで外挿した値よりも小さい。

図 4 に、1873K から 2023K までの接触角に及ぼす酸素濃度の影響をまとめて示す。図より、1823K の結果と同様に、接触角は酸素濃度の増加にともない減少するが、温度の系統的影響は見られない。

3・3 表面張力の測定結果

1823K での表面張力におよぼす溶鉄中の酸素濃度の影

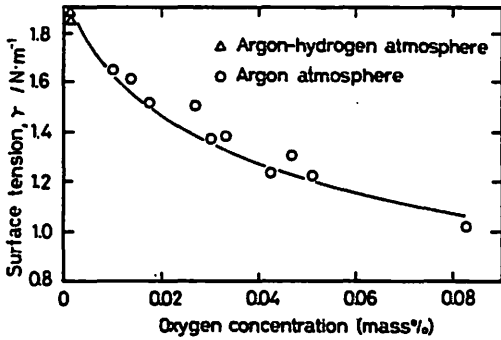


Fig. 5 Effect of oxygen concentration in liquid iron on the surface tension of liquid iron at 1823K.

響を図5に示す。表面張力は、酸素濃度の増加とともに、低酸素濃度では急激に減少するが、高酸素濃度では緩やかに減少する。同様の傾向は、測定した全ての温度範囲(1823~2023K)において見いだされた。しかし、温度が高くなるにしたがって、酸素濃度の増加による表面張力の減少の割合は小さくなった。

4 考察

4・1 濡れ性に及ぼす溶鉄中の酸素および温度の影響

図3および図4で示されるように、1823~2023Kでは、アルゴン-水素混合雰囲気での接触角は、アルゴン雰囲気での結果から得られた曲線を低酸素濃度範囲まで外挿した値よりも小さい。このような結果は中島ら⁽⁹⁾の研究においても見られた。

野城ら⁽¹⁰⁾は Al₂O₃ 基板に対する Ni の濡れ性を測定し、ニッケルの酸素濃度が低い場合、酸素濃度の増加とともに接触角が増大し、約0.005mass%で最大となり、その後緩やかに減少することを報告している。そして、固体酸化物と液滴の濡れ性は雰囲気依存し、Ni と Al₂O₃ の界面において、低酸素濃度では Al₂O₃ の解離、高酸素濃度では Al₂O₃ への Ni の進入が起こるためにぬれやすくなると考えた。本実験において、低酸素濃度で比較的低い接触角が得られた原因として、Al₂O₃ の解離反応の生起が考えられる。

一方、高酸素濃度の鉄試料では、実験後のアルミナ基板を X 線回析によって調べた結果、ハースナイト (FeO·Al₂O₃) の生成が確認された。このことから、高酸素濃度では溶鉄滴と基板との界面は、反応生成物であるハースナイトで覆われ、低い接触角が得られたものと思われる。

今回用いたアルミナ基板は、中心線粗さ Ra が 0.71 μm のものである。しかし、低酸素濃度で Al₂O₃ の解離が生じる場合、あるいはハースナイトなど反応生成物層が生じる場合には、溶鉄と基板との界面は粗くなるのが予想される。

Wenzel⁽¹¹⁾によれば、表面の粗さの違いによって接触角の値が変化する。すなわち表面の粗さが大きくなると濡れやすい基板はさらに濡れ、濡れにくい基板はさらに濡れにくくなる。本測定結果からも明らかのように、溶鉄と固体酸化物とは一般にぬれにくく、その接触角は 90deg 以上である。そのため、両者の反応などにより界面が粗くなった場合、濡れ性はさらに悪くなり、接触角は大きな値を取るようになる。しかしながら、本研究では、反応が生じる低酸素濃度領域および高酸素濃度領域において、むしろ濡れ性が改善されるという結果が得られた。このように、溶鉄と固体酸化物間で反応が生じる場合には、両者の濡れ性は界面の粗さのみでは説明できず、反応性が大きく影響していると考えられる。

濡れの程度を直感的に表わす量としては接触角が用いられる。また、液滴が固体面に付着することによってなされる表面自由エネルギーの変化量である付着仕事も、濡れ性の比較の尺度としてしばしば用いられる。付着仕事 W_{ad} は式(3)から求めることができる。

$$W_{ad} = \gamma_{lk} (1 + \cos \theta) \tag{3}$$

ここで、 γ_{lk} は表面張力 (N/m)、 θ は溶鉄と基板との接触角 (deg)。本実験での解析法では、表面張力の値と接触角の値が同時に算出できるので、式(3)から付着仕事を算出した。

図6に1823Kでの付着仕事を示す。比較的小さい接触

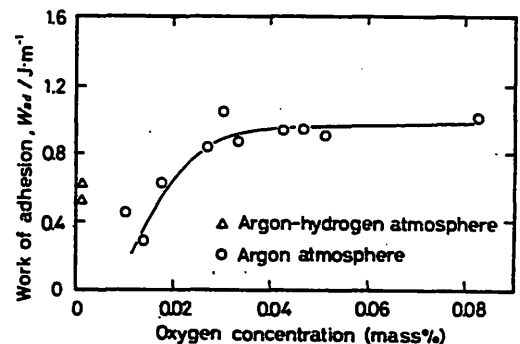


Fig. 6 Effect of oxygen concentration in liquid iron on work of adhesion between liquid iron and an alumina substrate at 1823K.

角を示すアルゴン—水素混合雰囲気中の値を除いて、0.04mass%までの低酸素濃度範囲では、酸素濃度の増加にともなって付着仕事は増大する。酸素濃度0.04mass%以上では、付着仕事はほぼ一定の値を示す。

前述のように、高酸素濃度の鉄試料を用いた場合、溶鉄と基板との間にハースナイトが生成した。McLeanら⁽¹²⁾によると、ハースナイトとアルミナが共存するときの溶鉄中の酸素濃度は1823Kにおいて約0.045mass%であり、本研究において、付着仕事の値が一定に成り始める酸素濃度0.04mass%とほぼ対応している。酸素濃度0.04mass%以上における付着仕事はほぼ一定であるのは、この温度以上で溶鉄—アルミナ界面の全体がほぼハースナイトで覆われるためと考えられる。それゆえ、高濃度の酸素を含む溶鉄とアルミナとの濡れには、ハースナイトの関与を考慮する必要がある。

他の温度での付着仕事 W_{ad} もまとめて図7に示す。図中の△印は1823K、▽印は1873K、□印は1923K、○印は1973K、◇印は2023Kの測定結果である。図より付着仕事は温度に影響されず、酸素濃度によってのみ変化することがわかる。すなわち、付着仕事は、酸素濃度0.04mass%までは酸素濃度の増加によって増加し、0.04mass%以上ではほぼ一定である。一方、酸素濃度0.005mass%以下の純鉄に近い鉄試料の場合、前述のような溶鉄とアルミナ基板との反応のために付着仕事は比較的大きい値を示すと考えられる。

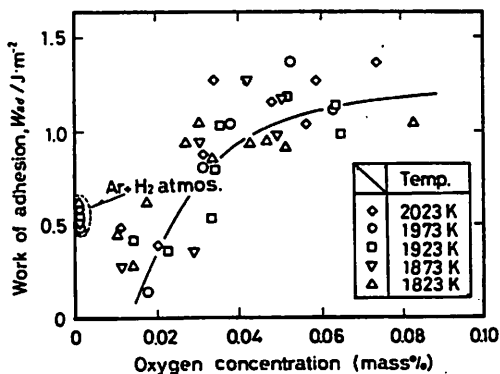


Fig. 7 Effect of oxygen concentration in liquid iron on work of adhesion between liquid iron and alumina substrate over temperature range from 1823K to 2023K.

4・2 界面の結合様式および構造について

酸化物の表面は一般に酸素でおおわれていると考えられており⁽¹³⁾、このような表面と溶融金属とが接触すると、溶融金属と酸化物表面の酸素との間に親和力が生じ、この親和力が濡れ性を左右すると考えられる。溶融金属と酸素との親和力は溶融金属と固体酸化物との界面での結合の強さを表わす尺度として評価され、これには物理的な相互作用と化学的な相互作用が含まれていると考えられる。

1モルの物質が1原子(分子)の厚さに広がるときの界面自由エネルギーの変化の絶対値を $W_{ad,mol}$ (J/mol) とすると、付着仕事との関係は式(4)で表わされる⁽¹³⁾。

$$W_{ad,mol} = (M/\rho)^{2/3} N^{1/3} f W_{ad} \quad (4)$$

ここで、Mは分子量(kg/mol)、 ρ は固体酸化物の密度(kg/m³)、Nはアボガドロ数、fは充填係数、 W_{ad} は付着仕事(J/m²)である。ところで、fの値は稠密構造については1.09、体心構造については1.12と報告されている⁽¹⁴⁾。今回用いたような固体酸化物の焼結体の場合にはf=1とおけるという報告がある⁽¹⁵⁾。本研究ではこの値を用いて $W_{ad,mol}$ の値を算出した。

0.04mass%以上の酸素濃度範囲では溶鉄とアルミナとの界面にハースナイトが生成すると考えられるので、式(4)の分子量と密度の値としては、アルミナの値を用いるよりもハースナイトの値を用いた方が適切である。ハースナイトは一辺が8.1Åの単位立方格子中にFe原子が8ヶ、Al原子が16ヶ、O原子が32ヶ存在する⁽¹⁵⁾ので、この単位格子中の原子の質量と体積から密度を算出した。このようにして求めたハースナイトの密度は 4.34×10^3

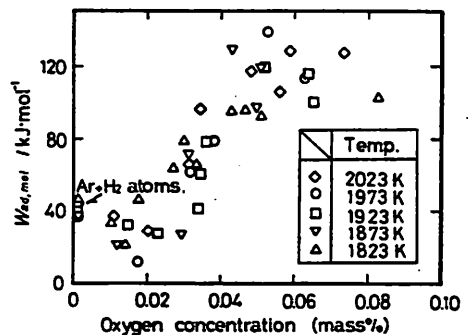


Fig. 8 Effect of oxygen concentration in liquid iron on $W_{ad,mol}$ between liquid iron and alumina substrate over temperature range from 1823K to 2023K.

kg/m³であった。アルミナの密度、ハーシナイトの密度ともに熱膨張率⁽¹⁵⁾を考慮して補正し、式(4)に代入した。

W_{ad,mol}の計算結果を図8に示す。図7の付着仕事W_{ad}の結果と同様に、W_{ad,mol}の値は酸素濃度0.04mass%までは増大し、0.04mass%以上ではほぼ一定である。

W_{ad,mol}はAl₂O₃ 1 molが濡らされることにより生じるヘルムホルツエネルギーの変化ΔFに等しい。結合エネルギーEを内部エネルギー変化ΔUに近似すれば、E ≅ ΔF + TΔSの関係が成り立つ。Sはエントロピーである。本実験結果より、W_{ad,mol}の温度変化は認められないので、濡れに際してのエントロピーの変化ΔSは無視できるであろう。その場合、E ≅ ΔU ≅ ΔFとみなすことができる。分子性結晶の結合エネルギーが、21~42kJ/mol⁽¹⁶⁾、化学的な結合エネルギーが400kJ/mol⁽⁵⁾程度であると考え、アルミナが安定な酸素濃度領域(0.04mass%以下)のW_{ad,mol}の値は40kJ/mol以下であるので、分子間力による結合が支配的であると考えられる。ハーシナイトが生成する高酸素濃度領域ではW_{ad,mol}の値は100~130kJ/molであるので、化学的な結合と分子間力による結合との中間的な結合状態にあると考えられる。

界面の構造を検討するために、溶鉄と基板との界面の酸素過剰量を算出した。3相界面においてYoungの式を適用すると式(5)が成立する。

$$\gamma_{ls} = \gamma_{sk} - \gamma_{lk} \cos \theta \quad (5)$$

γ_{ls}は同一液界面の界面張力、γ_{sk}は固体の表面張力、θは接触角である。この式の両辺をln a_Oで微分すると、式(6)となる。

$$d\gamma_{ls}/d(\ln a_O) = d\gamma_{sk}/d(\ln a_O) - d(\gamma_{lk} \cos \theta)/d(\ln a_O) \quad (6)$$

前述のように、高酸素濃度領域では、液滴—アルミナ基板間にハーシナイトが生成する。この領域において、ハーシナイトの表面張力γ_{sk}は酸素活量によらず一定であるとすれば、式(6)は次のようになる。

$$d\gamma_{ls}/d(\ln a_O) = -d(\gamma_{lk} \cos \theta)/d(\ln a_O) \quad (7)$$

また、Gibbsの等温吸着式から液滴—アルミナ基板界面における酸素界面過剰量Γ_Oは、

$$\Gamma_O = -1/RT \cdot (d\gamma_{ls}/d(\ln a_O)) \quad (8)$$

で与えられるので、式(7)、(8)より式(9)が成立する。

$$\Gamma_O = 1/RT \cdot (d(\gamma_{lk} \cos \theta)/d(\ln a_O)) \quad (9)$$

そこで、本実験で得られた表面張力および接触角の値をもとにγ_{lk} cos θとln a_Oとの関係から、酸素の界面過剰

量Γを計算すると、ハーシナイトが生成する酸素濃度範囲では2.4×10⁻⁵ mol/m²となった。

ハーシナイト(FeO·Al₂O₃)は図9に示されるような正スピネル型構造であり、O²⁻イオンが<111>方向に密着充填し、Fe²⁺イオンが酸素四面体の穴の1/8を、Al³⁺イオンが八面体の穴の1/2を占めている⁽¹⁵⁾。O²⁻イオンのみに着目すると、図10のようにO²⁻イオン1個が他の6個のO²⁻イオンでかこまれている。O²⁻イオン7個の格子点からなる六角形を考えると、この六角形の中にはO²⁻イオンが3個含まれていることになる。O²⁻イオンの半径はPauling⁽¹⁷⁾のイオン半径によると1.40×10⁻¹⁰ mであるので、O²⁻イオン1個あたりの占

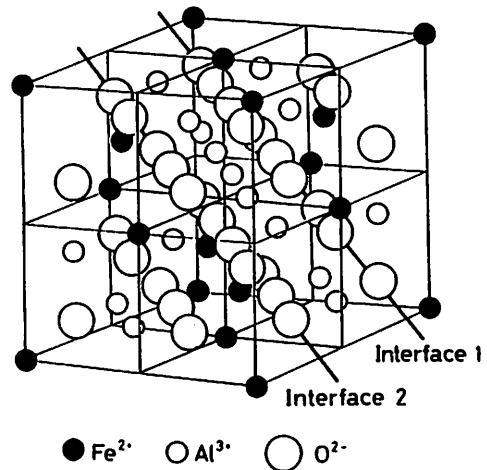


Fig. 9 Structure of hercynite between the liquid iron and alumina substrate.

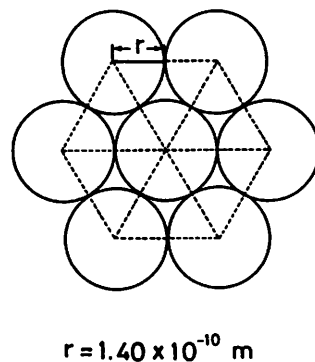


Fig.10 Schematic of close-packed O²⁻ ions in hercynite.

める面積は $6.79 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ である。これを1モルあたりの量に換算すると、 $0.408 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$ である。この結果より、 O^{2-} イオン濃度として $2.45 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^2$ が得られる。この値は先述の実験結果をもとにして得られた界面過剰量とよく一致する。このように、酸素の界面過剰量はハースナイトの最密充填面での酸素濃度とよく一致する。以上のことから、溶鉄中の酸素濃度が0.04mass%以上の場合、溶鉄とアルミナとの反応によって生成したハースナイトと溶鉄の界面において、 O^{2-} イオンが緻密に配列していることが推察される。

溶鉄とハースナイトの界面の取り方としては、2通りある。まず、図9中のInterface 1を界面とする。界面の右上方向は溶鉄領域であるので、図のようなハースナイト構造は示さない。このとき、界面の O^{2-} イオンはハースナイト中の Al^{3+} イオンと結合すると同時に溶鉄中のFeともイオン結合していると考えられる。一方、Interface 2が界面である場合、界面の O^{2-} イオンはハースナイト中の Al^{3+} イオンまたは Fe^{2+} イオンと結合すると同時に、溶鉄中のFeともイオン結合していると考えることができる。Interface 1と2のいずれが実際の界面であるかわからないが、界面に酸素がイオンとして存在するために、溶鉄との結合が単なる物理吸着よりも強い状態で結合していると考えることができる。このことは、 $W_{\text{ad,mol}}$ の値が分子間力による結合から推定される値よりも大きい値を示したことと対応している。

5 まとめ

溶鉄のアルミナ基板に対する接触角と表面張力の値を1823~2023Kの温度範囲と酸素濃度0.083mass%までの範囲で調べた。

(1) 溶鉄とアルミナ基板との接触角は酸素濃度の増加によって減少するが、温度によってはほとんど変化しない。

(2) 付着仕事は酸素濃度の増加とともに増加するが、温度による変化は見出されなかった。

(3) 溶鉄の酸素濃度が0.04mass%以上では、接触角、付着仕事ともにほぼ一定であり、溶鉄—アルミナ基板界面ではハースナイトの生成が確認された。1モル当りの付着仕事および酸素の界面過剰量から、界面には O^{2-} イオンがほぼ最密に配列しており、溶鉄とハースナイトの結合に大きく関与していることが推察された。

直祐氏と谷口貴之氏、また界面構造の考察に際してご教授くださいました九州工業大学工学部、恵良秀則助教授に感謝の意を表します。

文献

- 1) 向井楠宏, 岩崎浩, 江口忠孝, 飯塚祥治, J. M. Toguri: 耐火物, 42 (1990), 710
- 2) 向井楠宏, 野崎博司, 有川孝俊: 材料とプロセス, 3 (1990), 137
- 3) F. Bashforth and S. C. Adams: An Attempt to Test Theories of Capillarity. Cambridge Univ. Press. London. (1833)
- 4) 向井楠宏, 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 31 (1967), 928
- 5) 荻野和巳, 足立彰, 野木清: 鉄と鋼, 59 (1973), 1237
- 6) 野木清, 荻野和巳: 高温学会誌, 16 (1990), 20
- 7) T. Utigard and J. M. Togri: Met. Trans., 16B (1985), 333
- 8) たとえば, L. D. Lucas: Compt. Rend., 250 (1960), 1850
- 9) 滝平憲治, 中島邦彦, 森克巳: 日本金属学会春期大会講演概要, 1991. p214 (344)
- 10) 荻野和巳, 泰松斉: 日本金属学会誌, 43 (1979), 871
- 11) たとえば, 小野周著: 表面張力, 共立出版, 74
- 12) A. McLean and R. G. Ward: J. Metals, 17 (1965), 526
- 13) Yu. V. Naidich: Kontaktnie lavlenia v Metallicheskih Rasplavakh, Akad Nauk Ukr. SSR, Kiev, Naukova Dumka. (1972), 655
- 14) 野木清, 大石恵一郎, 荻野和巳: 日本金属学会誌, 52 (1988), 72
- 15) F. S. Galasso (加藤誠軌, 植松敬三訳): 図解フラインセラミックスの結晶化学 [アグネ技術センター], (1987), 246
- 16) 向井楠宏, 坂尾弘, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 31 (1967), 923
- 17) L. Pauling (小泉正夫訳): 化学結合論 [共立出版], (1978), 466

終わりに、実験に協力および指導して下さった瀧内